



Real-time calculations for photo-induced phenomena in molecules based on time-dependent density functional theory

著者	川下 洋輔
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 5259, 2010.3.25 Includes bibliographical references
発行年	2010
URL	http://hdl.handle.net/2241/105482

氏 名 (本籍)

かわ

した

よう

すけ

川 下 洋 輔 (長 崎 県)

学 位 の 種 類

博 士 (理 学)

学 位 記 番 号

博 甲 第 5259 号

学位授与年月日

平成 22 年 3 月 25 日

学位授与の要件

学位規則第 4 条第 1 項該当

審 査 研 究 科

数理物質科学研究科

学 位 論 文 題 目

Real-time calculations for photo-induced phenomena in molecules based on time-dependent density functional theory

(時間依存密度汎関数法に基づく分子の光誘起現象に対する実時間計算)

主 査

筑波大学教授

理学博士

矢 花 一 浩

副 査

筑波大学教授

理学博士

梅 村 雅 之

副 査

筑波大学教授

理学博士

白 石 賢 二

副 査

筑波大学教授

工学博士

日 野 健 一

【108】

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、時間依存密度汎関数理論に基づく大規模計算を遂行し、光と分子の様々な相互作用の基本的なメカニズムを論じたものである。論文の前半では、様々な分子の広範な振動数領域にわたる振動子強度分布に対する理論計算の結果が述べられており、後半では高強度超短パルスレーザーの照射で起こる分子のクーロン爆発に対するシミュレーション結果が論じられている。

第 1 章及び第 2 章では、光と物質の相互作用に関する研究の現状と本論文が目標とすること、そして密度汎関数法及び時間依存密度汎関数法の基礎に関するレビューが述べられている。

第 3 章では、本論文で用いられた電子ダイナミクスに対する第一原理計算の手法が詳細に述べられている。申請者は、時間依存コーン・シャム方程式に対する実時間・実空間解法を用いているが、独自の発展として空間を分割することによる効率的な並列計算コードを開発した。これにより、サイズの大きな分子の電子ダイナミクスや、光イオン化など広大な空間領域を必要とする現象に対する精密な取り扱いが可能となったことが、本論文の方法論の面で特筆すべき点である。

第 4 章では、分子の振動子強度分布に対する分析が述べられている。振動子強度は、弱い光と分子の相互作用を特徴づける最も基本的な量であるが、その大部分がイオン化の閾エネルギー以上のエネルギー領域にある。このため振動子強度分布の正確な記述には、イオン化された電子に対し散乱境界条件を課することが不可欠である。しかし、空間対称性を有しない 3 次元的な形状を持つ分子に対して、散乱境界条件を設定することは容易ではない。本研究では、空間分割に伴う超並列計算と散乱境界条件を近似的に実現する吸収境界ポテンシャルの導入により、小さな分子から大きな分子に至るまで、精密な振動子強度分布の計算が可能となったことが報告されている。小さな分子に対する計算例として、 N_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 、また有機分子の例として C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_6H_6 、 $C_{10}H_8$ に対する計算が示され、測定データとの詳細な比較が示されており、本論文で発展された方法が極めて高精度に振動子強度分布を再現することが示されている。

第 5 章では、フラーレンの振動子強度分布が論じられている。広大な空間領域を取り扱うことにより、申請者は C_{60} 分子に対して空間領域の取り方に関し完全に収束した振動子強度分布を得ることに成功した。そ

して球殻構造に起因すると考えられる幅の狭い形状共鳴が現れること、計算結果は実験データを精度良く再現することが報告されている。さらに、 C_{20} から C_{240} までのフラーレンに対する系統的な計算が示され、 π 電子と σ 電子に起因するプラズモン励起に対する系統的な分析により、それらが単純な球殻プラズモンとして解釈しえないことが指摘されている。

第7章、及び第8章では、高強度超短パルスレーザーと分子の相互作用で起こる分子のクーロン爆発に対する第一原理シミュレーションが述べられている。第7章では N_2 分子に対して、クーロン爆発後に観測されるイオンの運動量分布がレーザーの偏極方向に整列することの説明として、光イオン化率の偏りと照射レーザーによる動的整列効果の検討が示され、クーロン爆発においては後者が主因と考えられることが明らかにされた。さらに爆発後の運動エネルギーが静的クーロンエネルギーからの単純な評価に比して抑制されたとの測定結果に関して、計算結果による分析が報告されている。第8章では、3原子分子 H_2S のクーロン分解に関して、計算結果とその分析が述べられている。

審 査 の 結 果 の 要 旨

申請者は、時間依存コーン・シャム方程式の実時間・実空間解法において、空間分割による高効率な超並列計算コードを開発し、分子の光応答に関する様々な分析を報告している。超並列化による計算は、単に計算時間を短縮するというものではなく、分子の光応答に関する研究対象を大幅に拡大し、光応答メカニズムの理解を質的に変革するものとして、高く評価できるものである。分子の光応答を特徴づける基本的な観測量である振動子強度分布に関しては、本論文で発展させた方法により、数個から数百の原子からなる分子に対して極めて高精度で予測可能となった。また、近年発展の著しい高強度超短パルスレーザー場と分子の相互作用に関して、本研究で行ったクーロン爆発のシミュレーションは、複雑な3次元電子ダイナミクスを理論的に探る研究として、今後も様々な発展が期待されるものである。以上のことから、申請者が高い研究能力を有することが認められる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。